

jp57120541/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO
ACCESSION NUMBER: 1982-120541 JAPIO
TITLE: PREPARATON OF BISPHENOLS
INVENTOR: MAKI TAKAO; MASUYAMA TETSUO; YOKOYAMA TOSHIHARU
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI CHEM IND LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 57120541	A	19820727	Showa	C07C039-16

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:	JP 1981-6668	19810120
ORIGINAL:	JP56006668	Showa
PRIORITY APPLN: INFO.:	JP 1981-6668	19810120
SOURCE:	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1982	
INT. PATENT CLASSIF.:		
MAIN:	C07C039-16	
SECONDARY:	C07C037-20	
ADDITIONAL:	B01J031-02	

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a bisphenol in high selectivity, by condensing a phenol with a ketone using BF₃ as a catalyst and a pyridinealkanediol as a cocatalyst.

CONSTITUTION: A phenol is condensed with a ketone in the presence of BF₃ as a catalyst and pyridinealkanethiol shown by the formula (R is ≥ 1 C, preferably 2~4C alkylene) as a cocatalyst at 30~70°C in an atmosphere comprising an inert gas or BF₃ at normal pressure \sim about 20 atm. 0.1~20hr to give a bisphenol.

BF₃ as a catalyst is preferably used in the form of a complex with methanol, phenol, diethyl ether. 2-(3-Pyridyl)ethanethiol, 3-pyridinemethanethiol, etc. is used as the pyridinealkanethiol shown by the formula. 0.1~0.8mol pyridinealkanethiol is used based on 1mol BF₃.

COPYRIGHT: (C) 1982, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—120541

⑬ Int. Cl.⁸
C 07 C 39/16
37/20
B 01 J 31/02

識別記号

庁内整理番号
6742—4H
7059—4G

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ ビスフェノール類の製造法

⑯ 特 願 昭56—6668

⑰ 出 願 昭56(1981)1月20日

⑱ 発 明 者 真木隆夫
藤沢市鵜沼海岸七丁目11番6号

⑲ 発 明 者 増山鉄男

町田市南成瀬五丁目19番地1

⑳ 発 明 者 横山寿治

横浜市緑区つつじが丘5番地1

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ビスフェノール類の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) 三弗化硼素およびビリジナルカンテオール
の存在下にフェノール類をケトンと縮合さ
せることを特徴とするビスフェノール類の製
造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はビスフェノール類の製造法に関する
ものである。

フェノール類をケトンと縮合させてビスフェ
ノール類を製造する方法において、三弗化硼素
を触媒として使用する方法、あるいは三弗化硼
素とともにチオグリコール酸を助触媒として使
用する方法はよく知られている。

本発明者らは三弗化硼素触媒存在下にフェノ
ール類をケトンと縮合させてビスフェノール類
を製造する方法について種々検討を行なつた結
果、ビリジナルカンテオールを助触媒として

使用することにより、従来最も好ましい結果を
与えていたチオグリコール酸を助触媒として使
用する場合に比較しても高い選択率でビス(4-
ヒドロキシフェニル)アルカン類が得られ、
工業的に有利にビスフェノール類を製造し得る
ことを見出し、本発明に到達したものである。

以下に本発明を詳細に説明する。

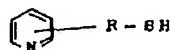
本発明方法において原料として使用されるフ
エノール類はヒドロキシル基に対してパラ位に
置換基を有さないことが必要であるが、オルト
位またはメタ位にはアルキル基、ハロゲンなど
の置換基を有していてもよい。具体的にはフェ
ノール、o-クレゾール、m-クレゾール、o-
クロロフェノール、m-クロロフェノール、
o-tert-ブチルフェノール、2,4-キシレノー
ル、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、o-フ
エニルフェノールなどが例示される。ケトンと
しては、アセトン、エチルメチルケトン、イソ
ブチルメチルケトン、アセトフェノン、シクロ
ヘキサノン、1,3-ジクロロアセトンなどが使

用される。

フェノール類のケトンノモルに対する使用量は3～5ノモル、好ましくは5～25ノモルの範囲内で選択される。

本発明方法において触媒として使用される三弗化硼素はガス状で反応系に吹き込むこともできるが、三弗化硼素とメタノール、フェノール、ジエチルエーテル、酢酸などとの錯体が好ましく用いられる。三弗化硼素はケトンノモルに対して0.01～1ノモル、好ましくは0.05～0.5ノモル使用される。

本発明方法において助触媒として使用されるビリジナルカンチオールは、一般式



(式中、Rは炭素原子数1以上、好ましくは2～6のアルキレン基を採わす。)で示される。具体的には、3-ビリジルメタンチオール、2-(4-ビリジル)エタンチオール、2-(3-ビリジル)エタンチオール、2-(2-ビリ

ジル)エタンチオール、3-(4-ビリジル)エタンチオール、3-(3-ビリジル)エタンチオール、3-(2-ビリ

ジル)エタンチオール、3-(1-ビリジル)エタンチオール、3-(4-ビリジル)プロパンチオール、3-(3-ビリジル)プロパンチオール、4-(4-ビリジル)ブタンチオール、4-(3-ビリジル)ブタンチオール、4-(2-ビリジル)ブタンチオールなどが挙げられる。これらのビリジナルカンチオールのうち、たとえば2-(4-ビリジル)エタンチオールは、1-ビニルビリジンをp-トルエンスルホン酸の存在下にチオ尿素と反応させるかまたは1-ビコリンをホルムアルデヒドと反応させたのち末端水酸基をハロゲン化チオニルなどでハロゲン化し、次いでチオ尿素と反応させることにより得られ、3-(3-ビリジル)プロパンチオールは3-(3-ビリジル)プロパノールをハロゲン化チオニルなどと反応させたのちチオ尿素と反応させることにより得ることができる。他のビリジナルカンチオールも同様な方法で製造することができる。

ビリジナルカンチオールは、先に述べた三弗化硼素ノモルに対して0.1～0.5ノモル使用される。

本発明方法によるフェノール類とケトンの反応は、20～120℃、好ましくは30～70℃の温度条件下、通常、不活性ガスあるいは三弗化硼素を含むガス雰囲気中で常圧ないし20気圧程度の加圧下に0.1～20時間行なわれる。反応は通常フェノール類の過剰存在状態で行なわれるので反応触媒の使用は特に要求されないが、所望により適当な溶媒を使用することもある。

反応生成物より、必要に応じて不溶物を除いたのち、水、低沸点副生物、フェノール類を蒸留分離することによつて粗ビスフェノール類が得られるが、更に、蒸留、晶析などの公知の精製操作を行なつて純粋なビスフェノール類を得ることができる。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。

実施例1

窒素置換した300ml容ガラス製四ツ口丸底フラスコ中にフェノール153.5g、三弗化硼素-フェノール錯体10.35g(40.83mmol)および2-(4-ビリジル)エタンチオール0.938g(6.74mmol)を加え60℃の油浴中で10分間攪拌した。次にアセトン3.71gを加え縮合反応を開始した。反応開始後15分、30分および60分経過した時点で反応物をそれぞれ2mlサンプリングし、ヨロエチルヘキサノール5mlに溶解して分析用試料とした。未反応アセトンはガスクロマトグラフィーにより定量し、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA、以下、pp'-体という。)および2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、op'-体という)は高沸点液体クロマトグラフィーにより定量した。所量は表1に示す。

実施例 2

フェノールの使用量を160gに変更し、三
 弗化硼素-フェノール錯体のかわりに三弗化硼
 素-エチルエーテル錯体 9.57g (67.4 mmol)
 を使用し、2-(4-ビリジル)エタンチオール
 の使用量を 4.69g (33.7 mmol)に変更し
 たこと以外は実施例1と同様に実験を行なつた。
 結果は表-1に示す。

比較例 1

三弗化硼素-フェノール錯体の使用量を 8.63
 g (33.7 mmol)に変更し、2-(4-ビリジ
 ル)エタンチオールを使用しなかつたこと以外
 は実施例1と同様に実験を行なつた。結果は表
 -1に示す。

比較例 2

三弗化硼素-エチルエーテル錯体の使用量を
 4.79g (33.7 mmol)に変更し、2-(4-
 ビリジル)エタンチオールを使用しなかつたこ
 と以外は実施例2と同様に実験を行なつた。結
 果は表-1に示す。

比較例 3

三弗化硼素-エチルエーテル錯体の使用量を
 4.79g (33.7 mmol)に変更し、2-(4-
 ビリジル)エタンチオールのかわりにチオグリ
 コール 3.10g (33.7 mmol)を使用したこ
 と以外は実施例2と同様に実験を行なつた。結
 果は表-1に示す。

表 - 1

	試 料	反応時間 (分)	アセトン 転化率 (%)	選 択 率 (%)		PP'-体 収率 (%)
				PP'-体	OP'-体	
実施 例 1	BF ₃ (C ₆ H ₅ OH) ₂ + 2-(4-ビリジ ル)エタンチオール	15	75.1	96.7	3.3	72.6
		30	80.6	96.6	3.4	77.9
		60	87.7	96.2	3.6	84.4
実施 例 2	BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O + 2-(4-ビリジ ル)エタンチオール	15	93.4	95.3	2.8	89.0
		30	95.8	95.4	2.8	91.4
		60	96.1	95.0	3.0	91.3
比較 例 1	BF ₃ (C ₆ H ₅ OH) ₂	15	55.9	86.4	12.7	48.3
		30	61.5	85.5	13.6	52.6
		60	65.4	85.2	14.0	55.7
比較 例 2	BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O	15	77.9	83.5	11.5	65.0
		30	77.9	83.5	11.5	65.0
		60	89.0	81.6	10.8	72.6
比較 例 3	BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O + チオグリコール	15	92.2	87.7	10.3	84.9
		30	95.5	87.6	10.5	83.7
		60	97.3	87.6	10.9	85.2